

Einfluss von Reinigungsmitteln auf das Werkstoffverhalten zementgebundener Beschichtungen von Trinkwasserbehältern

Immanuel Schäufele, Matthias Schwotzer und Andreas Gerdes

Wasserversorgung, Trinkwasserbehälter, Beschichtungen, Behälterreinigung, Reinigungsmittel

Trinkwasserbehälter werden überwiegend aus zementgebundenen Werkstoffen hergestellt. Die wasserberührten Flächen werden häufig noch mit einer zementgebundenen Beschichtung ausgekleidet. Diese Werkstoffe sind nicht inert, sondern treten in der Umgebung in chemisch-physikalische Wechselwirkungen auf, sie sind zu beobachten sowohl beim nutzungsbedingten Kontakt mit Wasser, als auch bei einer Reinigereinwirkung. In einem vom BMBF geförderten Projekt wurden die Folgen einer Reinigung untersucht. Je nach Zusammensetzung des Reinigers, aber auch in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der zementgebundenen Werkstoffe können Schädigungen unterschiedlichen Ausmaßes auftreten. Eine an die Eigenschaften des Untergrundes angepasste Auswahl des Reinigungsmittels ist daher von großer Bedeutung für die Dauerhaftigkeit der zementgebundenen Werkstoffe. Die Grundlagen für ein Reinigungskonzept wurden abgeleitet, das diese verschiedenen Einflussfaktoren berücksichtigt und damit die Ausführung einer schonenden Reinigung erleichtert.

Drinking water reservoirs are predominately made of cement based materials. The surface that is in contact with water is often coated with cement based coatings. Unlikely to the general belief these materials are not inert but also chemically reactive and porous materials, which are able to be chemically-physically interactive with the environment. These complex reactions are observed for both the mortar being in contact with water, caused by usage and cleaning agents. Therefore within a project that has been funded from the Federal Ministry for of Education and Research besides other aspects the consequences of the cleaning with cleaning agents has been studied. Thereby it has been recognised that depending on the composition but also depending on the composition of the cement based mortar different damages in different dimensions occur. A selection of a cleaning agent adapted on the properties of the underground is therefore important for the durability of the cement based materials. From these results which are presented in this contribution the basics for a cleaning concept has been derived which considers the different factors and assuages the application of a gentle cleaning.

1. Einleitung

Die überwiegende Zahl der Trinkwasserbehälter sind in Stahlbetonbauweise ausgeführt worden. Viele dieser Behälter wurden direkt bei der Erstellung, aber auch erst später im Rahmen einer Instandsetzung mit einer zementgebundenen Beschichtung versehen. Auf diese Weise kann eine hygieni-

sche Lagerung des Wassers gewährleistet, gegebenenfalls Undichtigkeiten eines Behälters beseitigt und die Reinigung der Oberflächen vereinfacht werden. In der jüngeren Vergangenheit wurden aber zunehmend Schäden an den Beschichtungen beobachtet, deren Ursachen weitgehend unklar waren. Erhebliche Forschungsanstrengungen wurden daher unternommen, um die grundlegenden Mechanismen aufzuklären [1–4].

Für die Praxis von noch größerer Bedeutung als die Ergebnisse dieser Grundlagenforschung ist aber ein Bewertungskonzept, das die relevanten Faktoren für die Beständigkeit und Dauerhaftigkeit dieser zementgebundenen Beschichtungen berücksichtigt. Aus diesem Grund sollte im Rahmen eines Forschungsvorhabens im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) ein chemisch-mikrobiologisches Bewertungskonzept erarbeitet werden, welches die vielfältigen Einflüsse erfasst und bewertet.

Dipl.-Ing. (FH) M. Sc. *Immanuel Schäufele*, Institut für Angewandte Forschung, Moltkestraße 30, D-76133 Karlsruhe; Dipl.-Min. *Matthias Schwotzer*, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie – Wasser- und Geotechnologie, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen; Prof. Dr. sc. tech. *Andreas Gerdes*, Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft, Professur für Bauchemie, Moltkestrasse 30, D-76133 Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie – Wasser- und Geotechnologie, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, E-Mail: Andreas.Gerdes@itc-wgt.fzk.de

In einem Teilprojekt wurde der Einfluss handelsüblicher Reiniger auf das Werkstoffverhalten der zementgebundenen Beschichtungen untersucht. Aktuelle Ergebnisse aus dieser Studie werden in diesem Beitrag dargestellt und diskutiert.

2. Eigenschaften zementgebundener Werkstoffe

Bereits im römischen Reich wurden Wasserspeicher mit Werkstoffen hergestellt, die dem modernen Werkstoff Beton durchaus vergleichbar sind [5].

Dass mit diesen Werkstoffen auch dauerhaft gebaut werden kann, zeigen noch heute funktionsfähige Zisternen, Aquädukte oder Brunnen aus der Antike [6].

Dem gegenüber stehen moderne Trinkwasserbehälter, die teilweise wenige Jahre nach der Erstellung bereits aufwändig instand gesetzt werden mussten [7]. Diese zunächst überraschende Beobachtung ist in Unterschieden in den jeweiligen Werkstoffeigenschaften begründet.

Bei der Betonherstellung werden Gesteinskörnung (früher als Zuschlag bezeichnet), Zement und Wasser sowie Betonzusatzmittel bzw. -stoffe miteinander vermischt. Nach dem Mischen laufen während der Hydratation komplexe chemische Reaktionen ab, als deren Ergebnis der Zementstein entsteht, der die Gesteinskörnung zum Kompositwerkstoff „verkittet“ (Bild 1).

Dieser Zementstein wiederum besteht aus mehr als einer Komponente. Der Hauptbestandteil des Zementsteins ist das so genannte Calcium-Silicat-Hydrat-Gel (CSH-Gel), das sehr feinkörnig ist und sich durch klassische Verfahren der Mineralogie wie die Röntgendiffraktometrie praktisch nicht charakterisieren lässt (röntgenamorph). Dieses Gel hat keine eindeutige Stöchiometrie, d. h. es kann in seiner Zusammensetzung über einen sehr weiten Bereich variieren. Dabei spielt vor allem die pro Gewichtseinheit Zement zugesetzte Menge Wasser, auch ausgedrückt durch den Wasser/Zement-Wert (W/Z-Wert), eine Rolle. Bemerkenswert ist auch die spezifische Oberfläche des CSH-Gels, das bis 100–200 m²/g, bestimmt durch Wasserdampfabsorption, betragen kann. Diese große innere Oberfläche begünstigt naturgemäß auch verschiedene physikalisch-chemische Prozesse, wie z. B. die Bindung bauwerksschädlicher Salze. Daneben entsteht ca. 20 Massen-% Calciumhydroxid (Ca(OH)₂), bezogen auf das Zementgewicht. Durch dieses Calciumhydroxid, aber auch durch das im Zement als natürliche Bestandteile vorhandene Kalium- bzw. Natriumhydroxid (KOH bzw. NaOH) ist der hohe pH-Wert eines zementgebundenen Werkstoffes von ca. 12,5–13,5 bedingt [8].

Neben den chemischen Eigenschaften wird das Werkstoffverhalten durch das Gefüge bestimmt. Es handelt sich um poröse Werkstoffe, deren Porengrößen von Nano- bis Mikrometer reichen, wobei für die Dauerhaftigkeit vor allem die letzteren, die so genannten Kapillarporen von Bedeutung sind. Auch ihr Anteil wird wiederum wesentlich durch

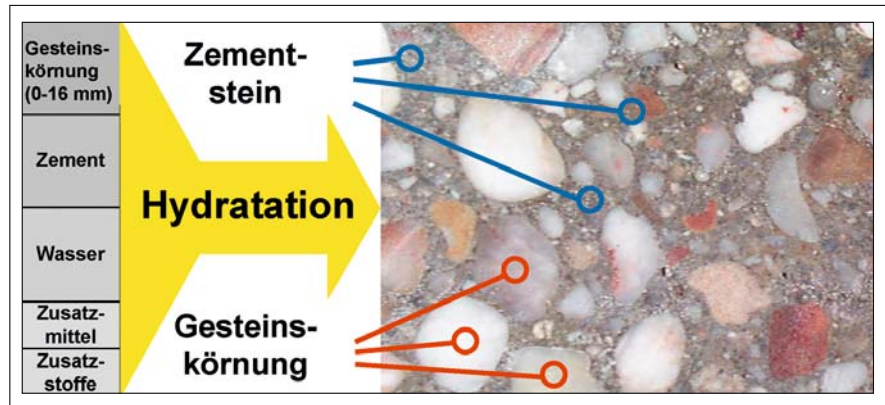


Bild 1. Gefüge des Kompositwerkstoffes Beton.

den W/Z-Wert bestimmt. Allgemein gilt, dass mit einem zunehmenden W/Z-Wert auch der Kapillarporenanteil zunimmt. Für die Behältererstellung eingesetzte Betone haben beispielsweise je nach Zusammensetzung eine Kapillarporosität zwischen 8 und 13 Vol.-% [9].

Die heute eingesetzten zementgebundenen Beschichtungen lassen sich vereinfacht in zwei Gruppen einteilen:

- Dünnschichtmörtel mit einer Schichtdicke von ca. 5 mm,
 - Dickschichtmörtel mit einer Schichtdicke von ca. 15 mm,
- die im Nass- oder Trockenspritzverfahren appliziert werden.

Die genauen technischen Anforderungen an diese Beschichtungssysteme sind im DVGW-Merkblatt W 300 definiert, für eine genaue Beschreibung sei daher auf diese Richtlinie verwiesen [10].

Im Gegensatz zu früheren Systemen, die Porositäten bis zu 35 Vol-% aufwiesen, sollen diese Beschichtungen Werte von weniger als 12 Vol-% (nach 28 Tagen) bzw. 10 Vol-% (nach 90 Tagen) aufweisen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass zementgebundene Werkstoffe also nicht inert sind, sondern dass es sich um chemisch reaktive und poröse Systeme handelt, die mit ihrer Umwelt in eine chemisch-physikalische Wechselwirkung treten.

3. Zementgebundene Werkstoffe in ständigem Kontakt mit Wasser

In ständigem Kontakt mit Wasser findet ein Transport statt, d. h. Inhaltstoffe des Wassers wandern in die poröse Beschichtung ein bzw. wasserlösliche Komponenten der Beschichtung werden in das umgebende Wasser transportiert. Da die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen wiederum die Transporteigenschaften beeinflussen können, spricht man dann auch von einem reaktiven Transport.

In der Praxis lassen sich je nach Zusammensetzung des Wassers dabei drei Fälle unterscheiden, die zur Zerstörung des Werkstoffes führen können (Bild 2):

- Angriff durch „weiches Wasser“: In diesem Fall werden zunächst leicht wasserlösliche Bestandteile, wie Ca(OH)₂, KOH und NaOH ausgelaugt. Anschließend baut sich das CSH-Gel bis zum vollständigen Festigkeitsverlust ab.

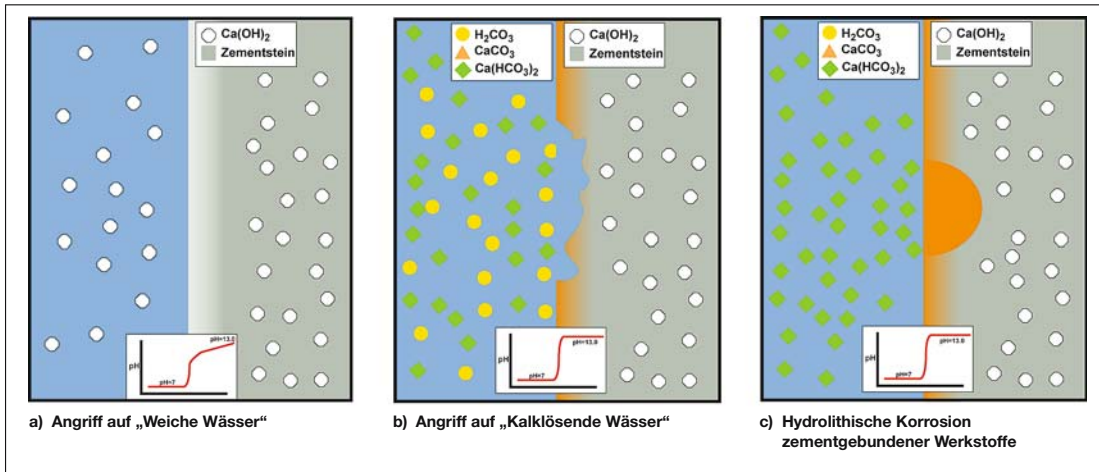


Bild 2. Wirkung unterschiedlicher Wässer auf zementgebundene Werkstoffe.

- Angriff durch „kalklösende Kohlensäure“: Ist das Wasser nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und wirkt kalklösend, wird der Zementstein chemisch angegriffen und abgebaut.
- Abbau durch „hydrolytische Korrosion“: In diesem Fall werden aus dem häufig sehr hartem Trinkwasser Hydrogencarbonat-Ionen in die Beschichtung transportiert. Als Folge chemischer Prozesse werden die alkalischen Bestandteile des zementgebundenen Werkstoffes in Calciumcarbonat umgewandelt. Damit verbunden ist letztendlich die vollständige Zerstörung des Zementsteins.

Eine detaillierte Beschreibung dieser Prozesse findet sich in [11].

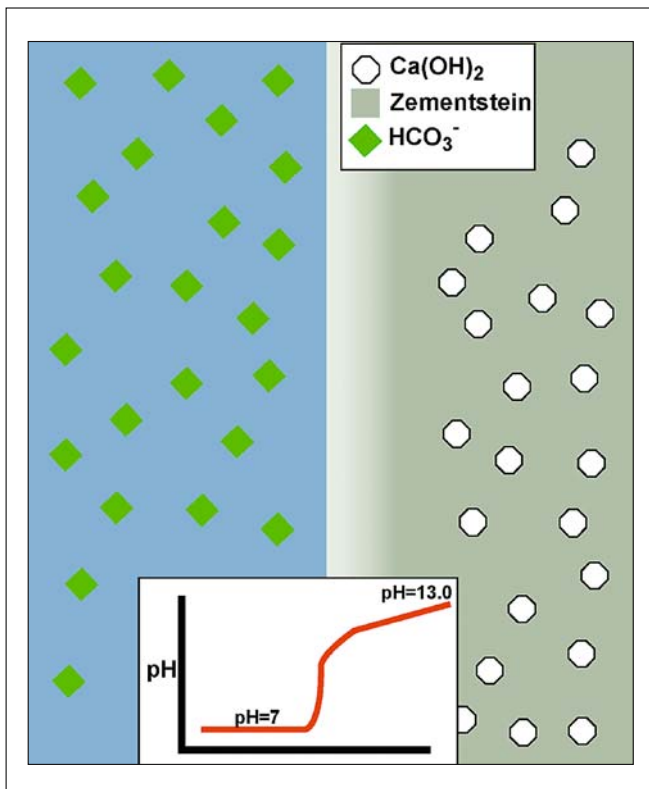


Bild 3. Ausbildung einer „Sinterhaut“.

Aber auch, wenn das Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht steht und gemäß DIN 4030 als nicht betonangreifend gilt, laufen Prozesse ab, die zu einer oberflächlichen Veränderung der zementgebundenen Beschichtung führen können [12]. Bei diesem praktisch immer ablaufenden Prozess wandern die wasserlöslichen, alkalischen Bestandteile des zementgebundenen Werkstoffes ($\text{pH} > 12$) aufgrund des Konzentrationsunterschiedes in das Trinkwasser ($\text{pH} < 8$). Durch diesen als Diffusion bezeichneten Vorgang bildet sich in einem oberflächennahen Wasserfilm ein Bereich mit erhöhtem pH-Wert aus. Diese lokale pH-Wert-Verschiebung führt auch zu einer lokalen Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts, was schließlich zu einer Ausfällung des im Wasser gelösten Hydrogencarbonates in Form von Calciumcarbonat führt. Dieses lagert sich auf der Oberfläche ab und bildet die so genannte „Sinterhaut“ (Bild 3).

Durch diese Ablagerungen wird zunächst das Porengefüge des zementgebundenen Werkstoffes verdichtet und die weiteren Transportprozesse werden behindert. Aber gleichzeitig wird der pH-Wert der Oberfläche von Werten höher als 12,3 auf Werte niedriger als 9,5 herabgesetzt.

Dies wiederum hat Auswirkungen auf die Besiedelbarkeit der Oberflächen mit Mikroorganismen. Zwar gibt es durchaus Mikroorganismen, die bei den höheren pH-Werten leben können, im Trinkwasserbereich wurden sie bisher im größeren Umfang aber noch nicht gefunden. Bei pH-Werten, die auf einer Carbonatschicht anzutreffen sind, ist eine Besiedlung aber möglich, wie die Arbeiten von Herb [13] gezeigt haben.

Wie die bisherigen Ausführungen nahe legen, wird die Ausbildung der Carbonatschicht auf einem zementgebundenen Werkstoff wie einer Trinkwasserbehälterbeschichtung im Wesentlichen durch zwei Aspekte bestimmt. Zunächst hängt dies von der Porosität der Beschichtung ab. Das heißt, mit zunehmendem Kapillarporenanteil wird sich durch den begünstigten Transport auch schneller eine Sinterhaut ausbilden können. Das ist auch der Grund, warum bei den Beschichtungen älteren Typs im Gegensatz zu den neueren, wesentlich dichteren Systemen häufig großflächige Ablagerungen zu beobachten sind.

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Wasserhärte. Das heißt, dass Wasser mit einer hohen Carbonathärte unabhängig von

der Art der Beschichtung die Fällung von Carbonat eher begünstigen als „weiche“ Wässer.

Diese Ausführungen machen deutlich, dass die Werkstoffeigenschaften nicht nur die Dauerhaftigkeit zementgebundener Systeme, sondern auch das mikrobiologische Verhalten beeinflussen können. Es ist daher nachvollziehbar, dass je nach Beschichtungstyp ein angepasstes Reinigungskonzept entwickelt werden muss.

4. Wirkung von Reinigungsmitteln auf zementgebundene Beschichtungen

Als Reinigungsmittel werden derzeit verschiedene Produkte eingesetzt, deren Wirkung auf unterschiedlichen Prinzipien beruht. Bei einem Teil der Produkte werden Mineralsäuren, wie zum Beispiel Salzsäure (HCl) oder Phosphorsäure (H₃PO₄) verwendet. Durch diese Säure wird die Carbonatschicht über eine Säure-Base-Reaktion in das betreffende wasserlösliche Salz (z. B. CaCl₂), Kohlendioxid und Wasser überführt.



Bei Verwendung der Phosphorsäure wurde auch die Vermutung geäußert, dass zwar das Carbonat in dieser Form gelöst, die darunterliegende Beschichtung aber durch Bildung einer Calciumphosphat-Schicht vor der eigentlichen Säurewirkung geschützt werden würde.

Neben diesen klassischen Reinigertypen werden heute vermehrt Systeme eingesetzt, die pH-neutral sind. Diese Systeme sollen vergleichbare Reinigungseffekte erreichen, ohne den Werkstoff aber durch Säureeinwirkung zu schädigen.

In der Vergangenheit wurden diese Reinigungsmittel zwar hinsichtlich ihres Einflusses auf die mikrobiologischen Eigenschaften zementgebundener Werkstoffe untersucht, aber die direkte Wirkung auf den Werkstoff stand nicht im Fokus. Eine gemeinsame Betrachtung der mikrobiologischen und der chemisch-mineralogischen Prozesse ist aber angezeigt, da eine chemisch bedingte Veränderung der Oberflächeneigenschaften durchaus das mikrobiologische Verhalten und umgekehrt beeinflussen kann. Im hier vorgestellten Projekt wurde daher zunächst an Beschichtungen unterschiedlichen Typs die Wirkung handelsüblicher Reinigungsmittel auf die chemisch-mineralogischen Eigenschaften untersucht. Die parallel ablaufenden mikrobiologischen Untersuchungen sind derzeit noch nicht abgeschlossen und werden zu einem späteren Zeitpunkt vorgestellt.

Im Folgenden werden ausgewählte Ergebnisse präsentiert, die als Basis für diese Konzepte dienen sollen.

5. Untersuchungsprogramm

5.1 Probenherstellung und -vorbereitung

Im Rahmen der Untersuchungen wurden handelsübliche Beschichtungen untersucht, die sich in Zusammensetzung und Verarbeitungstechnologie unterscheiden. So wurden sowohl Systeme, die im Trockenspritzverfahren appliziert

Tabelle 1. Untersuchte Beschichtungen.

Beschichtung	Eigenschaft
A	Dickschichtmörtel Carbonatische Gesteinskörnung
B	Dünnschichtmörtel Silicatische Gesteinskörnung
C	Dünnschichtmörtel Carbonatische Gesteinskörnung
D	Dünnschichtmörtel Silicatische Gesteinskörnung
E	Dünnschichtmörtel Silicatische Gesteinskörnung
F	Dünnschichtmörtel Silicatische Gesteinskörnung

Tabelle 2. Untersuchte Reiniger.

Reiniger	Wirkstoff
I	Phosphorsäure
II	Salzsäure
III	Natriumdithionit (< 25 %)
IV	Amidosulfonsäure
V	Salzsäure/Phosphorsäure

werden, als auch Dünnschichtmörtel (Nassspritzverfahren) in das Untersuchungsprogramm mit einbezogen (*Tabelle 1*).

Bei einem Teil dieser Beschichtungen wurde überwiegend carbonatische Gesteinskörnung, bei anderen silicatische Gesteinskörnung verwendet. Auf den Einfluss der Zusammensetzung auf das Verhalten gegenüber Reinigern wird später noch detailliert eingegangen.

Mit diesen unterschiedlichen Systemen wurden nach Herstellerangaben Mörtelplatten mit den Abmessungen 45 cm x 45 cm hergestellt. Nach 28-tägiger Lagerung im Wasser wurden aus den Platten Mörtelscheiben mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Dicke von ca. 3 cm herausgebohrt. Mit diesen Proben wurden dann die weiteren Versuche durchgeführt.

Als Reiniger wurden ebenfalls handelsübliche Produkte verwendet, die sich aber in der Art der eingesetzten Säure bzw. des Wirkstoffes unterscheiden. In der *Tabelle 2* werden die untersuchten Produkte kurz beschrieben.

Für die Behandlung mit dem Reiniger wurden insgesamt 30 Reinigungszyklen angesetzt. Der DVGW empfiehlt die jährliche Reinigung, was bei dieser Versuchsdurchführung einer Nutzungsdauer von 30 Jahren entsprechen würde. Vor dem ersten Zyklus wurden die Proben zunächst charakterisiert, um die Reinigerwirkung besser beurteilen zu können. Für die praktische Durchführung wurden anschließend die Oberflächen der Probekörper mit dem jeweiligen Reinigungsmittel besprüht. Nach der Reinigung wurden die Platten in Trinkwasser eingelagert, das regelmäßig erneuert wurde. Diese Behandlung wurde täglich wiederholt. Nach 5, 10, 15 und 30 Reinigungszyklen wurden die verschiedenen Untersuchungen an den Probekörper durchgeführt.

5.2 Gegenstand der Untersuchungen und Methoden

Gegenstand der Untersuchungen waren zunächst die reinigungsbedingten Veränderungen des Werkstoffgefüges.

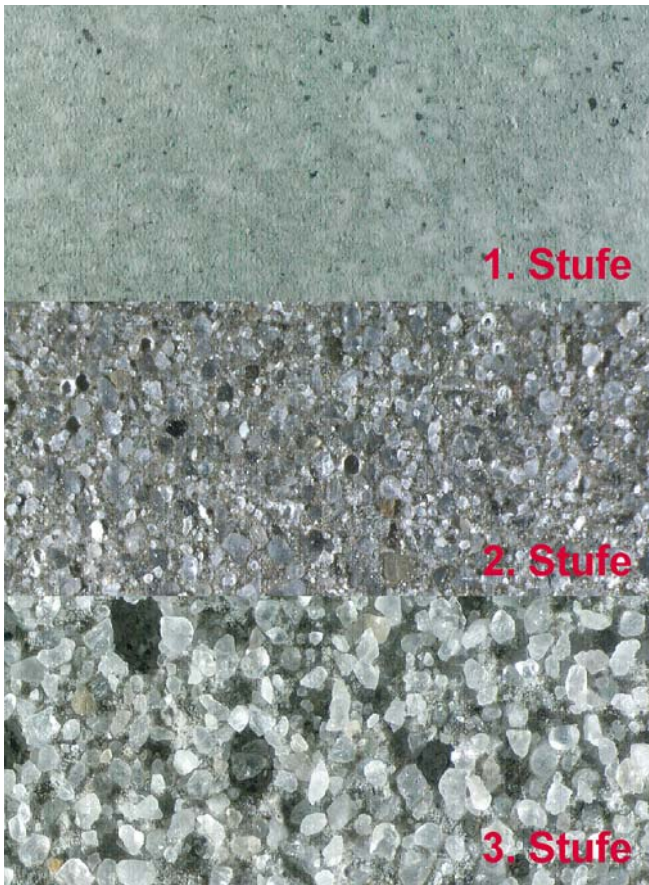


Bild 4. Schädigungsstufen bei der Einwirkung von Reinigern auf zementgebundene Beschichtungen.

Dazu wurden neben lichtmikroskopischen auch elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Weiterhin wurde der Materialabtrag in Abhängigkeit von der Zyklenzahl ermittelt. Weitere Methoden, wie zum Beispiel die Quecksilber-Druckporosimetrie, wurden ebenfalls eingesetzt.

Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen waren die chemischen Veränderungen der Beschichtungen als Folge der Reinigereinwirkung. Dazu wurde die Zusammensetzung der Beschichtung im Verlauf der Reiniger-Experimente analysiert. Neben klassischen nasschemischen Methoden (z.B. säureunlöslicher Rückstand) kamen dabei auch moderne instrumentelle analytische Methoden (z.B. Raman bzw. FT-IR-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie) zum Einsatz.

Details zu den Untersuchungen sind in [14] zu finden.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Vorbemerkungen

Die mikroskopischen Untersuchungen zeigten, dass sich bei dem reinigerbedingten lösenden Angriff drei Stufen unterscheiden lassen. Bei der 1. Stufe wird die Sinterhaut (Deckschicht) abgebaut. Bei der 2. Stufe ist die Gesteinskörnung sichtbar, aber sie ist noch in die Mörtelmatrix eingebunden. Bei der 3. Stufe ist die Gesteinskörnung völlig freigelegt, d. h.

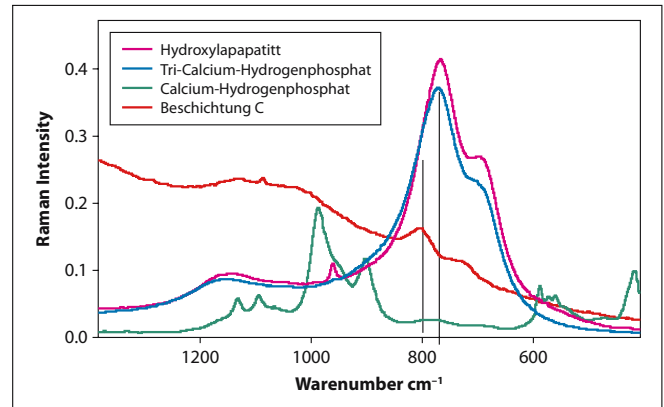


Bild 5. Raman-Spektrum für eine gereinigte Oberfläche.

auf der Beschichtung liegt loses, leicht abzubürstendes Material (Bild 4).

Mit welcher Geschwindigkeit diese drei Stufen durchlaufen werden, hängt aber von verschiedenen Faktoren ab, auf die noch eingegangen wird.

6.2 Art des Reinigers

Lässt man auf eine vorgegebene Beschichtung verschiedene Reiniger einwirken, hängt der oben beschriebene Schädigungsverlauf ganz entscheidend von der Art und der Konzentration des verwendeten Wirkstoffes ab.

Bei Reinigern, die als Wirkstoff Mineralsäuren enthalten, wird mit zunehmender Säurekonzentration die Carbonatschicht (1. Stufe) schneller und umfassender abgetragen. Das heißt wiederum, dass der darunterliegende Zementstein bei einer zu hohen Säurekonzentration im Reiniger bzw. einer hohen applizierten Menge des Reinigers durch überschüssige Säure direkt angegriffen wird. Das Risiko, dass bereits nach wenigen Reinigungszyklen der Zementstein, und damit die Beschichtung irreversibel geschädigt werden (Stufe 2 bzw. Stufe 3), nimmt somit mit der Säurekonzentration zu. Es ist daher von besonderer Bedeutung, dass beim Einsatz saurer Reiniger die Herstellerangaben unbedingt eingehalten werden.

Bei einigen Systemen wird Phosphorsäure als „saure Komponente“ verwendet. Bei der Reaktion von Phosphorsäure mit chemischen Verbindungen können sich unter bestimmten Reaktionsbedingungen schwerlösliche Phosphatverbindungen bilden, die dann als Deckschichtbildner wirken. Ein typisches Beispiel für eine solche Reaktion ist aus dem metallischen Korrosionsschutz bekannt. Wasserlösliche Korrosionsprodukte des Eisens bilden mit phosphathaltigen Verbindungen unlösliches Eisenphosphat, das auf dem korrodierenden Stahl eine geschlossene Deckschicht bildet, die eine weitere Korrosion durch den behinderten Sauerstoffzutritt unterbindet [15].

Tabelle 3. Salze der Phosphorsäure.

Salz	pH-Bereich
Calciumdihydrogenphosphat	4,5 – 7,5
Calciumhydrogencarbonat	7,5 – 9,5
Calciumphosphat	> 12

Davon ausgehend besteht daher auch die Möglichkeit, dass sich bei Verwendung von Phosphorsäure als Wirkstoff während der Reinigung schwerlösliche Phosphate (z.B. Hydroxylapatit) als Reaktionsprodukte bilden, die den darunterliegenden Zementstein vor einem lösenden Angriff schützen.

Um diesen Sachverhalt zu klären, wurden an den verschiedenen Beschichtungen Untersuchungen zum Nachweis dieser Phosphatschicht durchgeführt. So zeigten die chemischen Analysen der obersten Randzone der behandelten Beschichtungen auch nach 30 Reinigungszyklen nur einen geringfügig erhöhten Anstieg im Phosphatgehalt.

Ergänzend zu diesen Untersuchungen wurden auch oberflächenanalytische Verfahren, wie die Raman-Spektroskopie eingesetzt. In *Bild 5* ist ein ausgewähltes Ergebnis dieser Untersuchungen dargestellt, das für die Beschichtung mit der höchsten Phosphat-Konzentration in der Randzone ermittelt wurde. Neben dem Spektrum für die gereinigte Oberfläche sind auch die typischen Spektren für verschiedene phosphathaltige Verbindungen eingetragen. Durch das Fehlen ausgeprägter, charakteristischer Banden bzw. einer Bandenverschiebung wird deutlich, dass, wenn phosphathaltige Verbindungen vorliegen, diese nur in Spuren vorhanden sind, da die Nachweisgrenze dieses Verfahrens unter 0,1 Massen-% liegt.

Das Fehlen dieser Phosphatschicht lässt sich auch durch die chemischen Verhältnisse, die während und kurz nach der Reinigung auf der Werkstoffoberfläche vorherrschen, erklären. Phosphorsäure bildet nicht nur ein Salz, sondern ist je nach Deprotonierungsgrad in der Lage, drei verschiedene Salze zu bilden. Dieser Deprotonierungsgrad wiederum ist vom pH-Wert abhängig (*Tabelle 3*). Danach liegen die für die Hydroxylapatitbildung notwendigen Phosphationen erst bei pH-Werten höher 12 in höheren Konzentrationen vor.

Bei der Applikation findet aber eine Neutralisationsreaktion statt, die zu einer pH-Wertabsenkung auf der Oberfläche führt. So hohe pH-Werte, wie sie erforderlich wären, sind daher nicht zu erwarten.

Aber auch später ist eine Phosphatbildung nicht wahrscheinlich. Die Messungen an der Oberfläche der zementgebundenen Beschichtungen zeigten, dass bei Wasserlagerung die pH-Werte in Regel bei Werten < 8,5 lagen, höchstens lokal konnten bei besonders porösen Beschichtungen auch Werte von ca. 11,5 festgestellt werden. Bei diesen Werten sind die Voraussetzungen für eine Hydroxylapatit-Bildung im größerem Umfang aufgrund der chemischen Gleichgewichte ebenfalls nicht gegeben.

Neuere Entwicklungen haben zur Formulierung pH-neutraler Reinigungsmittel geführt. Im Gegensatz zu den sauren Reinigern sollten diese nicht zu einer Schädigung gemäß Stufe 2 oder Stufe 3 führen. Auf der anderen Seite stellte sich die Frage, inwiefern die Carbonatschicht durch diese Reiniger abgetragen wird. Dazu wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

In *Bild 6* sind die Wirkungen der verschiedenen Reiniger im Vergleich zur reinen Wasserlagerung dargestellt (*Bild 6 A*). Vergleicht man die wassergelagerte Referenzprobe mit der sauer gereinigten Probe, ist deutlich zu erkennen, dass beim sauren Reiniger die Schädigungsstufe 3 nach 30 Reinigungs-

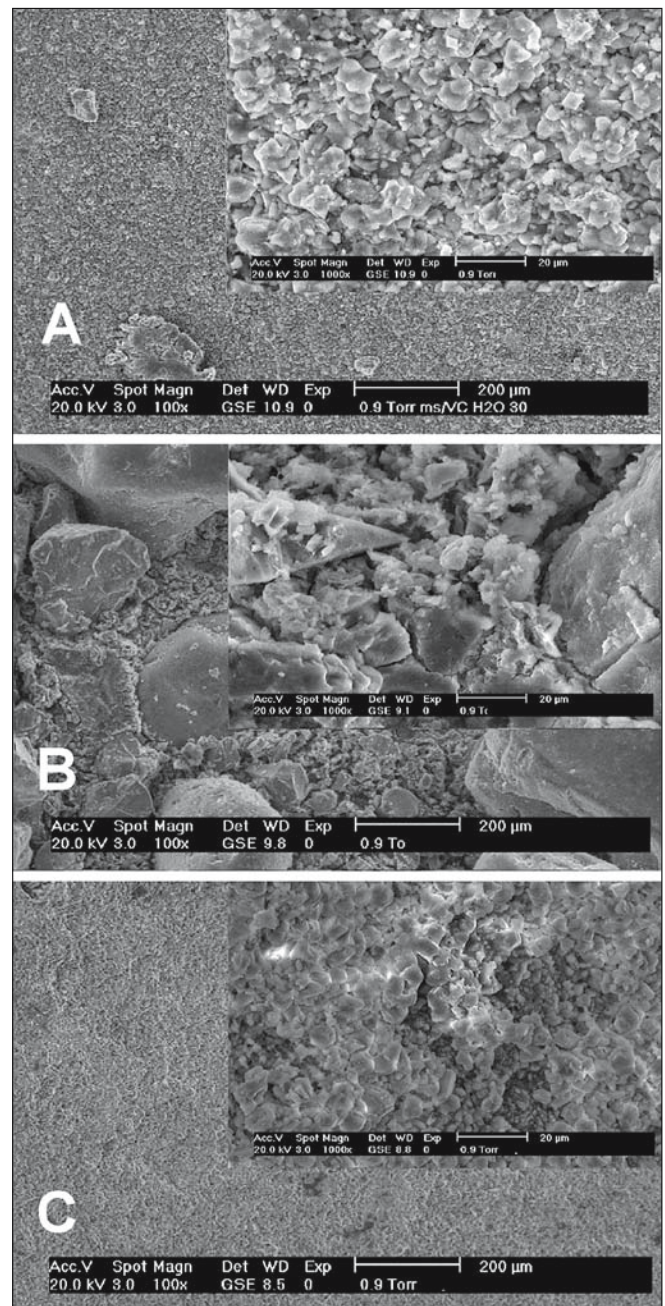


Bild 6. Wirkung verschiedener Reiniger. A: Wasserlagerung, B: Wirkung eines sauren Reinigers, C: Wirkung eines neutralen Reinigers.

zyklen erreicht ist. Das Gefüge ist aufgelockert, die Gesteinskörnung liegt frei und ist nur noch teilweise eingebunden. *Bild 6 C* zeigt die mit einem neutralen Reiniger behandelte Probe. Die Aufnahme belegt, dass auch nach 30 Reinigungszyklen die carbonatische Deckschicht („Sinterhaut“) noch erhalten ist. Die im Vergleich zu *Bild 6 A* abweichende Morphologie der Calciumcarbonat-Kristalle ist vermutlich auf lokale Veränderungen zurückzuführen, die durch den Reiniger verursacht wurden. Dieses Phänomen ist aber noch Gegenstand laufender Untersuchungen.

Neben den oberflächennahen Veränderungen wurde auch der Materialabtrag gemessen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Abtrag nach 30 Reinigungszyklen auch bei dem stärksten Angriff den Wert von 0,2 mm nicht überschreitet.

Zieht man dazu noch in Betracht, dass durch die kurze Lagerung im Leitungswasser (24 Stunden) nicht ausreichend Zeit vorhanden war, eine dickere carbonatische Deckschicht auszubilden, ist in der Praxis bei sachgerechtem, d.h. bei Einsatz von entsprechend verdünnten sauren Reinigern bei funktionsgerechten zementgebundenen Beschichtungen nicht mit einem höheren Abtrag zu rechnen. Auf der anderen Seite muss aber auch sichergestellt werden, dass für die notwendige Wirkung eine ausreichende Säurekonzentration vorhanden ist. Die Wirksamkeit steht damit dem Schädigungspotential saurer Reiniger gegenüber und muss bei der Auswahl des Reinigers bzw. Reinigungskonzeptes berücksichtigt werden.

Die heute eingesetzten zementgebundenen Beschichtungen sollen Schichtdicken zwischen 5 und 15 mm aufweisen. Sind die geforderten Werte hinsichtlich der Porosität (siehe Abschnitt 2, 12% 28 Tage nach Applikation, 10% 90 Tage nach der Applikation) erreicht, sollte die Wirkung von sauren Reinigern daher höchstens zu einer optischen Beeinträchtigung („Absanden“), aber nicht zu einer nennenswerten Einschränkung der Funktionsfähigkeit (z. B. Schutz des Konstruktionsbetons) führen. Die mit dem oberflächennahen Abtrag verbundene höhere Rauigkeit kann aber die Bildung von Ablagerungen bzw. die Biofilmbildung begünstigen, was die darauf folgende Reinigung schwieriger und zeitaufwändiger.

6.3 Art der Beschichtung

Wie bereits ausgeführt, werden derzeit in der Praxis Beschichtungen mit Dünn- bzw. Dickschichtmörtel eingesetzt. Diese Mörteltypen unterscheiden sich zunächst einmal in der maximalen Größe der Gesteinskörnung, können aber auch Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung aufweisen. So werden Mörtel mit silicatischer Gesteinskörnung („Quarzsand“), carbonatischer („Kalkstein“) Gesteins-

körnung oder aus einem Gemisch von beidem hergestellt. Diese Zusammensetzung hat einen direkten Einfluss auf das Werkstoffverhalten bei der Einwirkung saurer Reiniger.

So wird sich bei der Einwirkung eines sauren Reinigers die lösende Wirkung bei Verwendung säureunlöslicher silicatischer Gesteinskörnung ausschließlich auf den Zementstein richten. Bei Mörteln, hergestellt mit carbonatischer Gesteinskörnung, wird sowohl der Zementstein als auch die Gesteinskörnung gelöst. Das ist in der Praxis häufig auch optisch zu erkennen. Im ersten Fall zeigt dann die Oberfläche ein eher „waschbetonartiges“ Erscheinungsbild, während im zweiten Fall die Beschichtung flächig abgetragen wird. Lässt man die gleiche Menge an Reiniger einwirken, sind daher bei den silicatischen Mörteln lokal höhere Abtragsraten zu erwarten als bei den carbonatischen Mörteln.

Aus diesen Ausführungen wird deutlich, dass die Wirkung eines Reinigers auf die Beschichtung nicht nur von der Stärke der sich bildenden Carbonatschicht, und damit in erster Linie von der Werkstoffporosität, sondern auch von der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Beschichtung abhängt.

Um diese Wirkung beurteilen zu können, wurde ein Verfahren zur quantitativen Beurteilung der Reinigersysteme entwickelt. Dabei wurden im Vorfeld verschiedene Anforderungen an dieses Verfahren gestellt. Auf der einen Seite sollte es schnell und reproduzierbar durchzuführen sein, auf der anderen Seite mit Geräten bzw. Verfahren, die in einem Labor zur Wasseruntersuchung üblicherweise zur Verfügung stehen.

Zu diesem Zweck wurde daher eine Säure-Base-Titration ausgewählt. Bei einer Säure-Base-Titration wird einer alkalischen Lösung (i. d. F. in Wasser aufgeschlammte Beschichtung) solange eine Säure (i. d. F. Reinigersystemen) zugesetzt, bis als Folge der Neutralisationsreaktion der pH-Wert von 7 erreicht ist. Dieser kann mit Hilfe von Indikatoren oder wie im Fall des hier verwendeten STA-Titrino 718 der Fa. Methrom mittels einer pH-Elektrode detektiert werden.

Bei der Auswertung der Ergebnisse kann auf zweierlei Wegen vorgegangen werden. Beim ersten Weg wird eine Beschichtung ausgewählt und die verschiedenen Reinigertypen werden solange zugegeben, bis ein pH-Wert von 7 erreicht ist. Auf diese Weise kann die Lösekapazität jedes Reinigers ermittelt und miteinander verglichen werden. Beim zweiten Ansatz werden mit verschiedenen Beschichtungstypen Titrationsversuche mit einem Reinigertyp durchgeführt. Mit den Ergebnissen lassen sich dann Reinigerpufferkapazitäten für die unterschiedlichen Reinigersysteme bestimmen. Diese wird aus der Reinigermenge bestimmt, die bis zur Neutralisation der Beschichtungssuspension zugegeben werden muss.

Im Folgenden ist für einen handelsüblichen sauren Reiniger ein typisches Ergebnis für verschiedene Beschichtungen dargestellt (Bild 7).

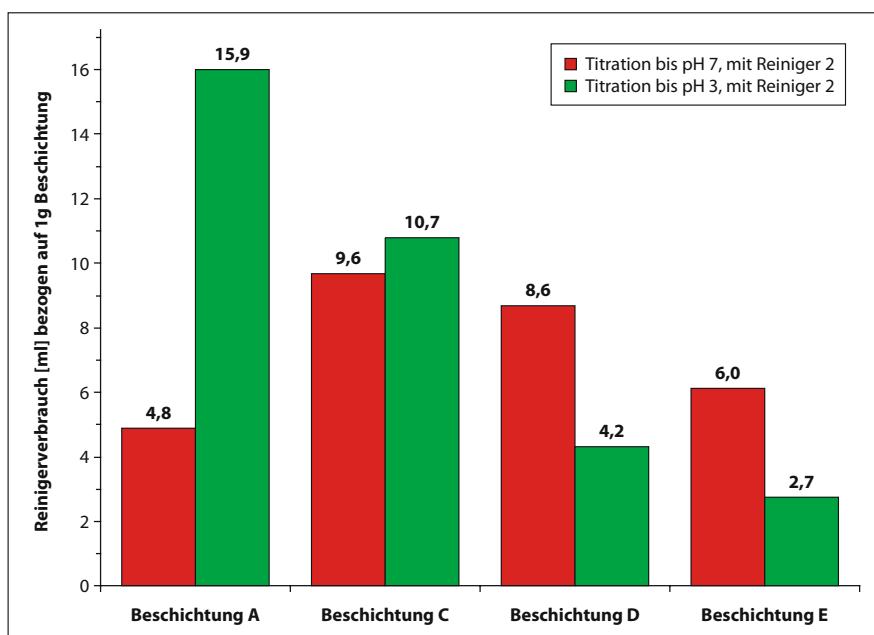


Bild 7. Bestimmung der Reinigerpufferkapazität für verschiedene zementgebundene Beschichtungen.

Bei der Beschichtung A handelt es sich um einen carbonatischen Mörtel mit geringer Porosität. Die Titration bis 7 liefert im Vergleich zur Titration bis pH 3 mehr als den Dreifachen Reinigerverbrauch. Dies deutet darauf hin, dass es sich um einen Dickschichtmörtel handelt. Durch den dadurch bedingten geringen Zementgehalt, und damit auch einem geringen Calciumhydroxidgehalt, wird bis pH 7 nur wenig Reiniger verbraucht. Der Reinigerverbrauch zwischen pH 7 und 3 kann wiederum dem carbonatischen Zuschlag zugeordnet werden.

Bei der Beschichtung C handelt es sich um einen carbonatischen Dünnschichtmörtel, d. h. ein Beschichtungssystem mit verhältnismäßig hohem Zementgehalt. Daher ist der Verbrauch für beide pH-Werte vergleichbar.

Der Einfluss eines silicatischen Zuschlags bei einem Dünnschichtmörtel wird aus den Ergebnissen für die Beschichtungen D bzw. E deutlich. In beiden Fällen ist der Reinigerverbrauch bis pH-Wert 7 deutlich höher als der Verbrauch für den pH-Bereich 7 bis 3. Die Ergebnisse machen deutlich, dass je nach Zusammensetzung die Wirkung des Reinigers sich deutlich unterscheidet.

6.4 Entwicklung eines Reinigungskonzeptes

Ausgehend von den hier vorgestellten Ergebnissen wird derzeit ein detaillierter Vorschlag für ein Reinigungskonzept erarbeitet, das neben dem Typ des verwendeten Reinigers auch die Eigenschaften der zu reinigenden Beschichtung berücksichtigt. Danach lassen sich hinsichtlich der Beschichtung prinzipiell vier Fälle unterscheiden.

- Fall A: Hochporöse Beschichtung, hergestellt unter Verwendung carbonatischer Zuschläge
- Fall B: Hochporöse Beschichtung, hergestellt unter Verwendung silicatischer Zuschläge
- Fall C: Niedrigporöse Beschichtung, hergestellt unter Verwendung carbonatischer Zuschläge
- Fall D: Niedrigporöse Beschichtung, hergestellt unter Verwendung silicatischer Zuschläge

Im Fall A bzw. B wird sich in der Praxis nach verhältnismäßig kurzer Zeit eine dicke Carbonatschicht ausbilden. Für deren Entfernung ist ein Reiniger mit einer gewissen Lösekapazität auszuwählen. Bei der Auswahl ist aber zu berücksichtigen, dass als Folge der Carbonatschichtbildung auch die Beschichtung auslaugt und dabei abgebaut wird. Eine Anwendung mit einem stark sauren Reiniger, unter Umständen auch noch in zu hoher Dosierung, wird diesen Prozess noch beschleunigen, da nach der Auflösung der Carbonatschicht direkt die Beschichtung angegriffen wird. Dies kann vor allem beim Fall B zu einem lokalen, beschleunigten Beschichtungsabbau führen. Die Stärke des Reinigers ist daher der Beschichtung anzupassen.

Im Fall C bzw. D wird sich nur im äußersten Randbereich der Beschichtung eine sehr dünne Carbonatschicht ausbilden, da aufgrund der geringen Porosität der Transport von Beschichtungsbestandteilen in das Wasser nur in geringem Umfang stattfindet. Setzt man in diesem Fall einen stark sauren Reiniger an, wird diese rasch abgebaut und der überschüssige Reiniger greift dann direkt die Beschichtung an.

Dieser Angriff wird zwar zunächst auf die äußerste Schicht begrenzt bleiben, sollte aber durch die Reinigerauswahl, beispielsweise durch einen neutralen Reiniger, möglichst vermieden werden.

Dies gilt vor allem für neu hergestellte Beschichtungen. Die chemische Umsetzung der Bindemittel einer Beschichtung verläuft über viele Monate, bis sich das sehr dichte Gefüge ausgebildet hat. Eine zu frühe Reinigung mit stark saurem Reiniger kann daher zu einer Schädigung der Beschichtung führen.

An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass vergleichbare Prozesse auch bei Betonen, d. h. an Sichtbetonflächen ablaufen können, da auch dies ein zementgebundener Werkstoff ist. Der Umfang und die Geschwindigkeit dieser Schädigungsprozesse hängen dabei maßgeblich von der Porosität der Betonrandzone ab, die wiederum durch den W/Z-Wert und die Nachbehandlung bestimmt wird. Deshalb muss die Porosität im Vergleich zu einer Beschichtung nicht zwangsläufig niedriger und damit der Beton dauerhafter sein. Auch ein wenig dauerhafter Beton kann daher durch eine nicht angepasste Reinigung geschädigt werden.

7. Schlussfolgerungen

Aus den hier vorgestellten Untersuchungsergebnissen lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen.

- Bei sach- und fachgerechter Ausführung lassen sich mit Beton bzw. zementgebundenen Beschichtungen dauerhafte Oberflächen herstellen.
- Zementgebundene Werkstoffe stellen chemisch reaktive und poröse Systeme dar, die mit der Umgebung in eine chemisch-physikalische Wechselwirkung treten.
- Die Eigenschaften zementgebundener Werkstoffe beeinflussen dessen mikrobiologisches Verhalten und umgekehrt
- Die Schädigung durch saure Reiniger, die über drei Stufen erfolgt, wird wesentlich durch Art und Konzentration der Säure bestimmt, aber auch durch die Eigenschaften des zementgebundenen Werkstoffes.
- Die vorgestellten Titrationsversuche sind geeignet, um die Reinigerwirkung bzw. die Widerstandsfähigkeit der Beschichtung zu charakterisieren.
- Für die Entwicklung eines praxisgerechten Reinigungskonzeptes darf nicht der Reiniger allein, sondern muss das System zementgebundener Werkstoff/Reiniger als Ganzes betrachtet werden.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Förderung des Projektes 02WT0680.

Literatur

- [1] Gerdes, A. und Wittmann, F.H.: Beständigkeit zementgebundener Beschichtungen unter dem Einfluss elektrischer Felder. Int. Z. Bauinstandsetzen (1995) Nr. 1, S. 73–86.
- [2] Herb, S.: Beobachtungen an zementgebundenen Beschichtungen in Trinkwasserbehältern – typische Schäden. In: Wittmann, F.H. und Gerdes, A. (Hrsg.), Zementgebundene Beschichtungen in Trinkwasserbehältern, WTA-Schriftenreihe Heft 12, Aedificatio Verlag, S. 77–92.

- [3] *Schoenen, D.*: Zementmörtelbeschichtungen in Trinkwasserbehältern – Entstehung fleckenförmiger Zerstörung. *beton* (1999) Nr. 1, S. 12–16.
- [4] *Boos, P.*: Herstellung dauerhafter zementgebundener Oberflächen im Trinkwasserbereich – Korrosionsanalyse und technische Grundanforderungen. Dissertation, Schriftenreihe der Zementindustrie (2003) Heft 64, Verlag Bau+Technik.
- [5] *Lamprecht, H.-O.*: *Opus Caementitium*. 5. Auflage, Verlag Bau+Technik, Düsseldorf (1996).
- [6] *Tölle-Kastenbein, R.*: *Antike Wasserkultur*. Verlag C.H. Beck, München, 1990.
- [7] *Kollmann, H.* und *Wolf, H.-D.*: Trinkwasserbehälter – Fleckige Farbveränderungen an Innenbeschichtungen. *GWF-Wasser/Abwasser* 143 (2002), S. 176–183.
- [8] *Locher, F.*: *Zement*. Verlag Bau+Technik, Düsseldorf, 2000.
- [9] *Schiegg, A.*: Entwicklung neuer dauerhafter Beschichtungen. In: Wittmann, F.H. und Gerdes, A. (Hrsg.), *Zementgebundene Beschichtungen in Trinkwasserbehältern*, WTA-Heft Nr. 12 (1996), Aedificatio-Verlag, S. 67–76 .
- [10] DVGW-Merkblatt W 300: Technische Regel Wasserspeicherung: Planung, Bau, Betrieb und Instandhaltung von Wasserbehältern in der Trinkwasserversorgung. WVGW-Verlag, Bonn, Juni 2005.
- [11] *Gerdes, A.* und *Wittmann, F.H.*: Hydrolyse einer zementgebundenen Beschichtung in ständigem Kontakt mit Wasser. In: Wittmann, F.H. und Gerdes, A. (Hrsg.), *Material Science and Restoration V*, Aedificatio Verlag, Freiburg, 1999, S. 695–707.
- [12] *Koelliker, E.*: Zur hydrolytischen Zersetzung von Zementstein und zum Verhalten von Kalkzuschlag bei der Korrosion von Beton durch Wasser. *Betonwerk + Fertigteile-Technik* (1986), S. 234–239.
- [13] *Herb, S.*: Biofilmbildung auf mineralischen Oberflächen in Trinkwasserbehältern. *Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft*; Technische Universität München; Band 149, 1999.
- [14] Autor noch ergänzen!!!!

(Manuskripteingang: 28.8.2007.
Überarbeitete Fassung: 12.12.2007.)